

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-510790

(43) 公表日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 25 D 13/10

識別記号  
9541-4K

F I  
C 25 D 13/10

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平7-500783  
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)5月17日  
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)11月20日  
(86) 國際出願番号 PCT/US94/05594  
(87) 國際公開番号 WO94/28202  
(87) 國際公開日 平成6年(1994)12月8日  
(31) 優先権主張番号 08/065,871  
(32) 優先日 1993年5月21日  
(33) 優先権主張国 米国(US)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), CA, JP

(71) 出願人 コピイテル, インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 11746 ニューヨーク州  
ハンチントン ステーション, ウォルト  
ホイットマン ロード 900  
(72) 発明者 ホウ, ウエイ - フシン  
アメリカ合衆国 18052 ペンシルバニア  
州ホワイトホール, ミックリー ラン ア  
パートメンツ 750ジェイ  
(72) 発明者 シューパート, フレデリック  
アメリカ合衆国 11786 ニューヨーク州  
ショアーハム, コードウッド バス 18  
(74) 代理人 弁理士 浅村皓(外3名)

(54) 【発明の名称】 異なった色及び反対電荷を有する二種類の粒子を含む電気泳動分散物の製造方法

(57) 【要約】

電気泳動表示器(10)に用いるための誘電体分散物(12)は、誘電体流体(26)、誘電体流体内に分散した選択された極性の表面電荷を有する第一色の複数の第一粒子(22)、及び前記複数の第一粒子とは反対の極性の表面電荷を有する第二色の複数の第二粒子で、前記複数の第一粒子と第二粒子との凝集を妨げる立体的反発性を有する第二粒子(24)を含む。一つの態様として、複数の第一及び第二粒子は、夫々別の二段階分散重合反応により形成される。各組の粒子は、独特の二次官能性単量体を用いて形成される。夫々粒子に反対の極性を確実に与えるため、対応する電荷調節剤を分散物に添加する。

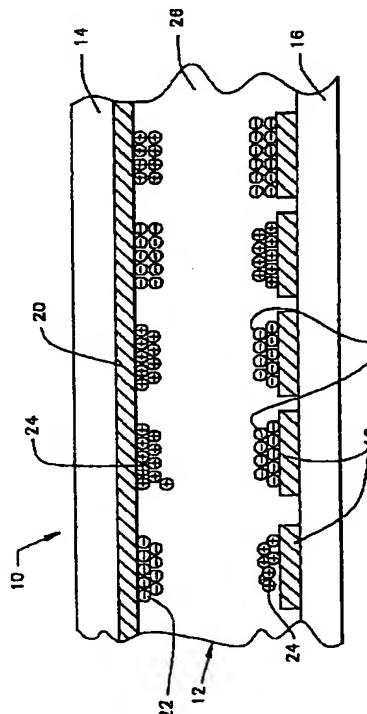


FIG. 1

**【特許請求の範囲】**

1. (a) 誘電体流体、  
(b) 前記誘電体流体内に分散させた選択された極性の表面電荷を有する第一色の複数の第一粒子、及び  
(c) 前記複数の第一粒子とは反対の極性の表面電荷を有する第二色の複数の第二粒子で、前記複数の第一粒子と第二粒子との凝集を妨げる立体的反発性を有する第二粒子、  
からなる誘電体分散物。
2. 複数の第一粒子と第二粒子の凝集を防ぐ立体的安定化剤としての機能を果たす電荷調節剤を更に含有する、請求項 1 に記載の分散物。
3. 複数の第一粒子及び第二粒子が、夫々塩基性表面官能性及び酸性表面官能性を有する、請求項 2 に記載の分散物。
4. 電荷調節剤が一対の電荷調節剤の混合物であり、その第一のものが二種類の複数の粒子の一方を正に帯電し、第二のものが前記複数の粒子の他方を負に帯電する、請求項 3 に記載の分散物。
5. 一対の電荷調節剤が、夫々匹敵する分子量及び構造を有するが、異なった末端基を有する請求項 4 に記載の分散物。
6. 第一電荷調節剤が、ポリイソブチレンスクシンイミド、バリウムペトロネート、スルホン酸バリウム、ジノニルナフタレンスルホン酸バリウム、金属酸化物、ポリビニルピリジン、ピリジン、レシチン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエステル、及びポリエーテルからなる群から選択される、請求項 5 に記載の分散物。
7. 第二電荷調節剤が、ポリイソブチレンコハク酸無水物、ナフテン酸第二銅、オクタン酸ジルコニウム、オクタン酸亜鉛、オクタン酸カルシウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、及びポリ塩化ビニルからなる群から選択される、請求項 6 に記載の分散物。
8. 二種類の複数の粒子の一方が暗い色をもち、前記複数の粒子の他方が明るい色をもち、誘電体流体が透明である、請求項 7 に記載の分散物。

9. 二種類の複数の粒子の少なくとも一方が〔ポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)〕重合体粒子であり、その表面にグラフトされた異なった重合体の外側層を有する、請求項8に記載の分散物。

10. 第一の複数の粒子と、第二の複数の粒子の両方が〔ポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)〕重合体粒子であり、その表面にグラフトされた異なった重合体の外側層を有する、請求項9に記載の分散物。

11. 二種類の複数の粒子の一方が、金属酸化物に曝すことにより黒色に着色されている、請求項1.0に記載の分散物。

12. 第三の複数の二酸化チタン粒子を更に含む、請求項1.1に記載の分散物。

13. 二酸化チタン粒子がアルミナで前処理され、正に表面帯電させるための塩基性表面が上に形成されている、請求項1.2に記載の分散物。

14. 第一の複数の重合体粒子が、ポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子で、その表面にグラフトされたポリ(メタクリル酸)の外側層を有する粒子であり、前記第一の複数の粒子が黒色に着色されており、第二の複数のポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子が、その表面にグラフトされたポリアクリルアミドの外側層を有する、請求項1.3に記載の分散物。

15. 二酸化チタン粒子がシリカで前処理され、負に表面帯電させるための酸性表面が上に形成されている、請求項1.2に記載の分散物。

16. 第一の複数のポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子が、その表面にグラフトされたポリアクリルアミドの外側層を有し、前記第一の複数の粒子が黒色に着色されており、第二の複数のポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子が、その表面にグラフトされたポリ(メタクリル酸)の外側層を有する、請求項1.5に記載の分散物。

17. 第一の複数の粒子が、重合体粒子で、その表面にグラフトされた異なった重合体の外側層を有する重合体粒子であり、金属酸化物に曝すことにより着色されており、第二の複数の粒子が二酸化チタン粒子である、請求項9に記載の分散物。

18. 二酸化チタン粒子がアルミナで前処理され、正に表面帯電させるための

塩基性表面が上に形成されている、請求項17に記載の分散物。

19. 第一の複数の粒子が、ポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子であり、その表面にグラフトされたポリ(メタクリル酸)を有し、負に帯電している、請求項18に記載の分散物。

20. 二酸化チタン粒子がシリカで前処理され、負に表面帯電させるための酸性表面が上に形成されている、請求項17に記載の分散物。

21. 第一の複数の粒子が、ポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子であり、その表面にグラフトされたポリアクリルアミドを有し、正に帯電している、請求項20に記載の分散物。

22. 第一の複数の粒子が、重合体粒子で、その表面にグラフトされた異なつた重合体の外側層を有する重合体粒子であり、金属酸化物に曝すことにより着色されており、第二の複数の粒子が、デーリーライド・イエロー、ハンサ・イエロー、及びベンジジンイエローからなる群から選択された黄色顔料である、請求項9に記載の分散物。

23. 第一の複数の粒子が、重合体粒子で、その表面にグラフトされた異なつた重合体の外側層を有する重合体粒子であり、金属酸化物に曝すことにより着色されており、第二の複数の粒子が、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、硫化亜鉛、珪酸カルシウム、アルミナ水和物、デーリーライド・イエロー、アリーライド・イエロー、デーリーライド・オレンジ、ペリノン・オレンジ、及びウルトラマリーン・ブルーからなる群から選択された明るい色の顔料である、請求項9に記載の分散物。

24. 暗い色の粒子が、カーボンブラック、黒色酸化鉄、ランプブラック、ZnFeCr褐色スピネル、マグネシウムフェライト、クリーンスピネル、酸化Crグリーン、インダントロン・ブルー、ウルトラマリーン・ブルー、ジオキサン・バイオレット、キナクリドン・バイオレット、アントラキノイド・レッド、及びペリレンレッドからなる群から選択され、明るい色の粒子が、ポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)／ポリアクリルアミド、ポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)／ポリ(メタクリル酸)、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ

、硫化亜鉛、珪酸カルシウム、アルミナ水和物、デーリーライド・イエロー、アリーライド・イエロー、デーリーライド・オレンジ、及びペリノン・オレンジから

なる群から選択される、請求項8に記載の分散物。

25. 第一及び第二の電荷調節剤が表面活性剤である、請求項7に記載の分散物。

26. 第一電荷調節剤が第二の複数の粒子を負に帯電し、第二電荷調節剤が第一の複数の粒子を正に帯電する、請求項25に記載の分散物。

27. 単独重合体、共重合体、グラフト重合体、及びブロック共重合体からなる群から選択された安定化剤を更に含む、請求項4に記載の分散物。

28. 誘電体流体が、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、ペンタン、オクタノン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレン、sec-ブチルベンゼン、及びイソパールからなる群から選択される、請求項4に記載の分散物。

29. (a) 誘電体流体を用意し、

(b) 選択された極性の表面電荷を有する第一色の複数の第一粒子を調製し

(c) 前記複数の第一粒子とは反対の極性の表面電荷を有する第二色の複数の第二粒子で、前記複数の第一粒子と第二粒子との凝集を妨げる立体的反発性を有する第二粒子を調製し、

(d) 前記誘電体流体内に前記複数の第一粒子を分散させ、そして

(e) 前記誘電体流体内に前記第二の複数の粒子を分散させる、ことからなる誘電体分散物の製造方法。

30. 誘電体流体に電荷調節剤を添加する工程を更に含み、第一の複数の粒子を調製する工程が、

分散媒体を用意し、

第一単量体及び架橋剤を前記液体分散媒体と混合して第一混合物を形成し、

開始剤と安定化剤との第二混合物を調製し、

前記第一混合物を前記第二混合物に添加して第三混合物を形成し、そして

前記第一単量体を前記第三混合物内で重合して重合体粒子を形成し、そして第二単量体を前記第三混合物へ導入し、然も、前記第二単量体は少なくとも部分的に重合して前記重合体粒子上にグラフトし、そして

(d) 前記第二単量体を導入した時、官能性単量体を導入して前記粒子の表面官能性を制御する、

ことを含む、請求項 29 に記載の方法。

31. 第一単量体が、スチレン、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリレート、エチルビニルベンゼン、ビニルピリジン、及びアクリロニトリルからなる群から選択され、架橋剤が、非共役ジビニル化合物、ジアクリレート化合物、トリアクリレート化合物、ジメタクリレート化合物、及びトリメタクリレート化合物からなる群から選択され、開始剤が、2, 2' アゾビスイソブチロニトリル、4, 4' -アゾビス(γ-シアノペンタン酸)、2, 2' -アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、及び過酸化オクタノイルからなる群から選択され、安定化剤が、ポリ(ビニルピロリドン)、単独重合体、共重合体、グラフト重合体、ブロック共重合体、ポリ(アクリル酸)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(メタクリル酸)、及びソルビタン立体酸モノエステルからなる群から選択される、請求項 30 に記載の方法。

32. 第二単量体がアクリルアミドである、請求項 31 に記載の方法。

33. 官能性単量体が、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、N-(イソウトキシメチル)アクリルアミド、及びジメチルアミノプロピルメタクリルアミドからなる群から選択され、正に帶電させるのに適した塩基性表面を有する誘電体粒子を生成する、請求項 32 に記載の方法。

34. 電荷調節剤が、ポリイソブチレンスクシシイミド、バリウムペトロネート、スルホン酸バリウム、ジノニルナフタレンスルホン酸バリウム、金属酸化物、ポリビニルピリジン、ピリジン、レシチン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエステル、及びポリエーテルからなる群から選択される、請求項 33 に記載の方法。

35. 第二の複数の粒子を製造する工程が、表面にグラフトされたポリ(メタ

クリル酸) の層を有するポリ(スチレン- $\alpha$ -ジビニルベンゼン) を生ずる二段階分散重合により行われ、アクリル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、マレイン酸、クロロスチレン、及びビニルアルコールからなる群から選択された官能性単量体により変性され、負に帯電させるのに適した酸性表面を有する誘電体粒子を生成し、然も電荷調節剤が、ポリイソブチレンコハク酸無水物、ナフテン酸第二銅、オクタン酸ジルコニウム、オクタン酸亜鉛、オクタン酸カルシウム、ポ

リビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、及びポリ塩化ビニルからなる群から選択された一つを含む一対の電荷調節剤である、請求項34に記載の方法。

36. 第一の複数の粒子を、分散工程の前に金属酸化物に曝すことにより着色する、請求項35に記載の方法。

37. 第二の複数の粒子を、分散工程の前に金属酸化物に曝すことにより着色する、請求項35に記載の方法。

38. 第二の複数の粒子を製造する工程が、微粉碎した二酸化チタン粒子をアルミナで処理し、正に帯電させるための塩基性表面官能性を上に生じさせることを含む、請求項31に記載の方法。

39. 第二の複数の粒子を製造する工程が、微粉碎した二酸化チタン粒子をシリカで処理し、負に帯電させるための酸性表面官能性を上に生じさせることを含む、請求項31に記載の方法。

40. 第二の複数の粒子を製造する工程が、デーリーライド・イエロー、ハンサ・イエロー、及びベンジジンイエロー、酸化亜鉛、シリカ、硫化亜鉛、珪酸カルシウム、アルミナ水和物、アリーライド・イエロー、デーリーライド・オレンジ、ペリノン・オレンジ、及びウルトラマリーン・ブルーからなる群からの顔料を選択することを含む、請求項31に記載の方法。

41. 誘電体分散物が電気泳動表示器に用いるのに適しており、更に前記分散物で電気泳動表示器の流体外囲容器を満たす工程を更に含む、請求項29に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

異なった色及び反対電荷を有する二種類の粒子を含む電気泳動分散物の製造方法

## 〔技術分野〕

本発明は、誘電体粒子、及びそれらを含む電気泳動分散物で、電気泳動像表示器、静電印刷等で用いるための電気泳動分散物、及びそれを製造するための対応する方法に関する。詳しくは、本発明は、異なった色及び反対電荷を有する二種類の粒子を含む安定な電気泳動分散物を形成することに関する。

## 〔背景技術〕

電気泳動効果はよく知られており、従来技術でその効果を記載した多くの特許及び物品が豊富に存在している。電気泳動効果は、或る粒子を媒体中に懸濁すると帯電し、それによって反対電荷の電極に媒体を通じて移動させることができると言う原理に基づいて働くことは、当業者の認める所であろう。静電印刷及び電気泳動像表示器（E P I D）は、希望の像を生成させるのに電気泳動効果を用いている。

従来技術のE P I Dでは、着色した誘電体粒子を、それら誘電体粒子と比較して光学的にコントラストのある色の流体媒体中に懸濁させる。次に着色電気泳動粒子を選択的に透明スクリーンへ移動させてそれに衝突させ、それによってスクリーン表面から流体媒体を排除して希望の像を生ずる。E P I Dは、通常容易に製造できる明るい色の電気泳動粒子を、暗い色の染料を含む媒体中に懸濁したものを使っている。そのようなE P I Dは、ディサント（DiSanto）その他による米国特許第4, 655, 897号、カーター（Carter）その他による米国特許第4, 093, 534号、ミュラー（Muller）その他による米国特許第4, 298, 448号、及びチェイング（Chaing）による米国特許第4, 285, 801号明細書に例示されている。暗い媒体は、スクリーン上又は粒子表面の周りに常に幾らかの暗色液体が残るので、懸濁粒子によって完全に排除することはできない。従って、得られる像はコントラストが幾らか失われている欠点を有する。

コントラストのある像を生成させる別の方法は、反対電荷を有する黒色と白色

の両方の誘電体粒子を含む分散物を与えることである。電場を適用すると、それら黒色粒子と白色粒子はそれらの反対極性により反対方向へ移動する。これにより黑白のコントラストを持つ希望の像を生ずる。黒色及び白色の誘電体粒子は反対の電荷をもつので、印加した電場中で、白色像の上に黒色粒子を残したり、黒色像の上に白色粒子を残したりすることなく、反対方向へ移動し、完全に分離される。これにより、極めてコントラストのある黑白像を生ずる。理想的には黒色及び白色の誘電体粒子は最適電気泳動易動度を有し、同じ媒体中で熱力学的に安定で、合理的な像形成速度をもち、反対に帶電した粒子の間の静電引力による変動を防ぐことができなければならない。

分散物中での反対に帶電した粒子が凝集することは、土壤調整、水精製、生物学的細胞の濾過及び付着又は凝集のように、工業的分野のみならず自然界でも多くの種類の分野で見られてきた。よい例は、Colloids and Surface, 6, 83 (1983) ; 6, 101 (1983) 、及びJournal of Chemical Society Faraday, 76, 665 (1980) に与えられており、そこでは小さな正に帶電したポリスチレン粒子を、大きな負に帶電したポリスチレン粒子上に吸着させる粒子吸着等温線が報告されている。従来法では、反対に帶電した粒子を含む電気泳動分散物を、凝集を起こすことなく、特に非水性系で起こすことなく形成することは困難であることが判明している。理論的には、適当な重合体安定化剤を添加することにより、もし吸収された重合体層から与えられた立体的反発力が、二つの反対に帶電した粒子の間の静電引力に打ち勝つならば、同じ媒体中で二つの反対に帶電した粒子を安定化することが可能である。しかし、反対に帶電した粒子をそれらの電気泳動易動度を犠牲にすることなく安定化するのに充分な立体的反発力を生ずることができる表面活性剤は極めて僅かしかないことが判明している。従って、コントラストの大きな白黒像を与える電気泳動像表示器は知られていない。

#### [発明の開示]

従来の誘電体分散物に伴われる問題及び欠点は、誘電体流体、その誘電体流体中に分散した選択された極性の表面電荷を有する第一の色の複数の第一粒子、及び前記複数の第一粒子とは反対の極性の表面電荷及び前記複数の第一粒子と第二

粒子の凝集を防ぐために加えられた立体的反発性を有する第二の色の複数の第二粒子を含む本発明により解決される。本発明による誘電体分散物製造方法は、誘電体流体を用意し；選択された極性の表面電荷を有する第一の色の複数の第一粒子を調製し；前記複数の第一粒子とは反対の極性の表面電荷、及びそれに対する立体的反発性で、前記複数の第一粒子と第二粒子との凝集を防ぐ立体的反発性を有する第二の色の複数の第二粒子を調製し；そして前記複数の第一粒子及び複数の第二粒子を誘電体流体中に分散させる；ことを含む。電荷調節剤 (charge control agent) を誘電体流体に添加する。

[図面の簡単な説明]

第1図は、本発明の第一の態様に従い、粒子を含むE P I Dの概略的断面図である。

[本発明を実施するための最良の態様]

本発明では、異なった色、例えば黒と白、及び反対の電荷を有する二種類の粒子を含む電気泳動分散物で、熱力学的に安定なものを、異なった種類の粒子を正及び負に選択的に帯電し、反対に帯電したそれら粒子の凝集を、それらの電気泳動易動度を犠牲にすることなく防ぐのに充分な立体的反発性を与える或る表面活性剤を選択することにより製造する。

本発明による製品は、カラー像を静電印刷するのに用いることもできる。従来法では、慣用的静電印刷により、各印刷工程が一つの色だけを形成する多段工程印刷法によりカラー像を形成している。そこでは、各单一の印刷工程からの異なる色の像を組合せて希望のカラー像を生ずる。各色の像を形成するためにはその度に一つの印刷工程に通す必要があるので、多色像を作るためには通常長い時間がかかる。本発明では、反対の電荷を有する二種類の異なる色の粒子を含む電気泳動分散物によって、1回の印刷工程で二色の像を形成することができ、エネルギー及び時間を節約する結果になる。

本発明の電気泳動分散物は、ペイント、インク及び静電トナーのような、反対の電荷を有する異なる色の粒子を含む分散物が望まれる多くの異なる用途で用いることができるが、特に電気泳動像表示器 (E P I D) に関連して用いるのに適している。従って、本発明を、典型的なE P I Dに関連させて記述すること

にする。

第1図に関し、そこには一つのピクセルを示すために拡大した簡単な電気泳動像表示器10の一部分の断面が示されている。E P I Dには、アノード14とカソード16との間に配置された或る量の電気泳動分散物12が入っていることは、当業者には認められるであろう。アノード14及びカソード16はガラス板18、20の上にインジウム・錫・酸化物(ITO)又は同様な化合物の薄層の形で付着している。ITO層は、ガラス板20、18を通して見た時、実質的に透明になるような仕方で付着させてある。

本発明の一つの態様に従い、電気泳動分散物12は、暗色媒体24中に懸濁した白色誘電体電気泳動粒子22から構成されている。電気泳動粒子22は、流体媒体24と実質的に同じ密度をもち、無作為的に分散した状態に留まるようにしてある。

再び第1図に関し、そこに図示された態様では、電気泳動分散物12は、透明な媒体26中に懸濁した黒色誘電体粒子22及び白色誘電体粒子24から構成されている。選択された電気バイアスをカソード線14とアノード線16の間に印加すると、黒色誘電体粒子22と白色誘電体粒子24は分離して、それら黒色粒子と白色粒子の反対極性によりカソード線14及びアノード線16の方へ反対方向に移動し、それによって黒色電気泳動粒子22と白色電気泳動粒子24との間に光学的コントラストを有する像を生ずる。垂直の点線矢印28は、動きの方向を示している。

上で示したように、異なった色及び反対の電荷を有する二種類の粒子を含む電気泳動分散物を製造することは、黒と白のコントラストを持つ像を生ずるのに極めて望ましい。しかし、それに伴われる主な問題は、反対に帯電した粒子を含む熱力学的に安定な電気泳動分散物を作ることである。本発明の白色電気泳動粒子22及び黒色電気泳動粒子24は、夫々金属酸化物で着色した場合と着色しない場合について、二段階分散重合法を用いて架橋した重合体粒子から形成することができる。電気泳動粒子の表面変動は重合中に充分制御できるので、黒色と白色の粒子は夫々酸性及び塩基性(又は塩基性及び酸性)表面特性を持つように作ることができ、負及び正(又は正及び負)に帯電させることができる。一般に、重

合体材料は誘電体であり、 $1 \text{ g/cm}^3$  に近い密度を有し、従って最終的電気泳動粒子は非伝導性であり、多くの懸濁流体の比重に容易に合わせることができる。更に、電気泳動粒子は高度に架橋した重合体粒子であり、それらは優れた熱及び溶媒に対する耐久性を有する。その結果、それらを、セル試料採取中、広範な種類の有機溶媒に高温で用いることができる。合成黒色及び白色重合体粒子の外に、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、デーリーライド・イエロー (Dairylide Yellow)、ペリノン・オレンジ (perinone orange)、ウルトラマリーン・ブルー (Ultramarine Blue) 等のような他の明るい色の無機又は有機顔料を用いて、黒色合成重合体粒子と共にコントラストのある像を形成することもできる。

異なった色及び反対の電荷を有する二種類の粒子を含む電気泳動分散物を形成するために、それら二種類の異なった粒子を正及び負に帯電させ、それら二種類の反対に帯電した粒子の間に強い立体的反発力を与え、熱力学的に安定な分散物を形成する表面活性剤を選択する。当業者に認められているように、非水性分散物の表面帶電は、粒子の表面官能性及び選択した電荷制御剤に依存する。粒子の表面官能性は、粒子の形成中に制御することができ、或は化学的又は物理的手段によって粒子形成後に変性することができる。

### 方法 1

本発明の一つの態様として、電気泳動分散物を、誘電体媒体中に正に帯電した黒色粒子と負に帯電した白色粒子（又は負に帯電した黒色粒子と正に帯電した白色粒子）の両方を含むように製造する。黒色及び白色の誘電体粒子は、二段階分散重合法により夫々別々に製造する。正に帯電した重合体粒子及び負に帯電した重合体粒子を製造するための重合成分配合を夫々表 I 及び II に列挙する。

表 I

| 材料                   | 重量 (g) |
|----------------------|--------|
| メタノール                | 100    |
| ジビニルベンゼン             | 5      |
| スチレン                 | 5      |
| 2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル | 0.5    |
| ボリ (ビニルビロリドン)        | 2      |

アクリルアミド 0.5

表II

| 材料                  | 重量 (g) |
|---------------------|--------|
| メタノール               | 100    |
| ジビニルベンゼン            | 5      |
| スチレン                | 5      |
| 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル | 0.5    |
| ポリ(アクリル酸)           | 2      |
| メタクリル酸              | 0.5    |

別々に製造するが、反対に帶電した誘電体粒子は、本質的に同じ全工程により形成する。即ち、使用する前に、単量体スチレンの開始剤及び架橋剤ジビニルベンゼンを、10%NaOH水溶液で数回洗浄し、炭酸カルシウムで一晩0°Cで乾燥し、次に適当な開始剤除去剤の入ったカラムに通すことにより除去する。開始剤を含まない単量体及び架橋剤を後で使用するまで冷凍機中に保存する。この工程及び後の工程で、スチレンはフィッシャー・サイエンティフィック社 (Fisher Scientific, Inc.) から市販されている種類のものであり、ジビニルベンゼンはアルドリッヂ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Co.) によって商業的に製造された種類のものである。

開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はコダック社により製造されており、安定化剤、ポリ(ビニルピロリドン) (PVP) 及びポリ(アクリル酸)は、夫々GAF社及びアルドリッヂ社により製造されている。第二段階の単量体、アクリルアミド及びメタクリル酸、及び分散媒体、メタノールは、フィッシャー・サイエンティフィック社から市販されている種類のものである。

スチレン及びジビニルベンゼンをメタノールと混合し、精密に秤量した開始剤及び安定化剤の入った密閉容器中に導入する。密閉した容器を或る時間溶液中に窒素を気泡として通すことにより窒素で追い出す。次に容器を希望する反応時間の間暖め、攪拌する。一つの好ましい態様として、1分当たり30回転で8時間60°Cで混合物を回転させる。8時間回転させた後、第二段階単量体、即ち、メ

タクリル酸又はアクリルアミドをその容器中に注入し、更に希望する反応時間の間同じ反応条件で回転し続ける。この二段階分散重合法で製造された最終生成物は、第二段階単量体としてアクリルアミドの場合には表面にアクリルアミドがグラフトした高度に架橋したポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子であり、メタクリル酸の場合にはポリ(メタクリル酸)が表面にグラフトしている。最終粒子は大きさが均一で、使用した反応媒体により0.2~2μmの範囲にあり、即ちメタノールとキシレンの混合物では比較的大きい粒子を生ずる。粒径は混合した溶媒の比率に依存する。最終粒子は良好な白色度を持つ誘電体であり、 $1\text{ g}/\text{cm}^3$ に近い密度を有する。

暗色粒子を形成するため、前の方針により製造された重合体粒子の一方又は他方を分散媒体から遠心分離及び分散媒体の傾瀉により分離する。次にそれらを混合し、2重量%の四酸化オスミウム水溶液を入れて室温で希望の反応時間回転する。四酸化オスミウムはポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子の残留二重結合と反応し、それを着色し、それによって希望の黒色度を有する高度に架橋した重合体粒子を与え、それを本発明の黒色誘電体粒子22として用いることができる。四酸化オスミウムの代わりに四酸化ルテニウム或は他の金属酸化物を用いることもできることは分かるであろう。

表I及び表IIの重合成分配合を変えることにより、また製造方法の他の反応条件を変えることにより、製造される白色及び黒色の粒子の表面特性を粒子帶電について選択的に変えることができる。最終的粒子の表面官能性は、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、N-(イソープトキシメチル)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等のような異なった塩基官能性単量体を第二段階重合で導入し、誘電体媒体中で正に帶電するのに適した塩基性表面特性を有するポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子を製造することにより変えることができる。別法として、アクリル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、マレイン酸、クロロスチレン、ビニルアルコール等のような異なった酸官能性単量体を第二段階重合で導入することにより、誘電体媒体中で負に帶電した粒子を形成するのに適した酸性表面特性を有するポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子を製造することができる。

表I及び表II中の、安定化剤、開始剤、単量体、架橋剤のような他の成分、及び単量体と架橋剤との比率を変化させて、異なった用途のための分子量及びガラス転移温度のような最終的粒子の他の性質に影響を与えることもできることは、当業者によって認められる所であろう。

エマルジョン重合、ミニエマルジョン重合、マイクロエマルジョン重合、懸濁重合、析出、種子添加エマルジョン重合、又は種子添加分散重合によって製造された酸性部分又は塩基性部分が制御された表面を有する高度に架橋された重合体粒子を、白色又は黒色（金属酸化物で着色した後）の電気泳動粒子として用いることができることも当業者には認められるであろう。

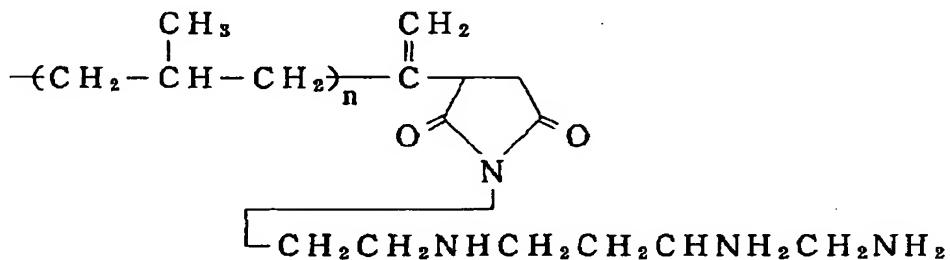
重合工程の後、最終的重合体粒子生成物の各々を、夫々の分散媒体から希望の誘電体媒体へ洗浄工程を経て移す。このことは、最終的生成物を、分散媒体と希望の誘電体媒体の両方に相互に可溶性の溶媒と混合し、その混合物を遠心分離にかけて粒子と液体とを分離し、上澄み液を傾瀉して濃縮した粒子を取り出すことを含んでいる。洗浄工程は、分散媒体（メタノール）が完全に除去されるまで数回繰り返す。溶媒洗浄された粒子を、次に希望の電荷調節剤を添加した誘電体媒体中に再び分散させる。正電荷調節剤により正に帯電することができる塩基性表面官能性を示す成分配合I（表I）により製造した粒子は、もし金属酸化物で着色しないならば、白色の正に帯電した粒子として用いることができるか、又は金属酸化物で着色した後、黒色の正に帯電した粒子として用いることができる。同様に、負電荷調節剤により負に帯電させることができる酸性表面官能性を示す成分配合II（表II）から製造した粒子は、もし金属酸化物によって着色しないならば、白色の負に帯電した粒子として用いることができるか、又は金属酸化物で着色した後、黒色の負に帯電した粒子として用いることができる。

最終分散物に好ましい誘電体媒体は、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、ペンタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレン、sec-ブチルベンゼン、イソパール（Isopar）等、又はそれら液体の混合物のような非極性溶媒である。粒子を洗浄するために用いる溶媒は、分散媒体と誘電体媒体との両方に相互に可溶性であるべきである。それらの例には、エタノール、プロパン、ブタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ケトン、エーテル、エステ

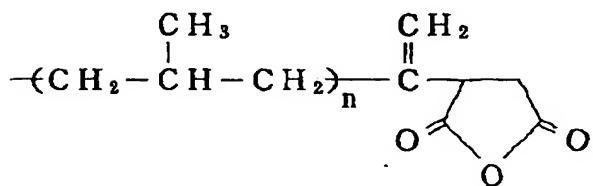
八

等がある。

本発明で好ましい表面活性剤は、粒子帯電のための電荷調節剤として働くのみならず、凝集を防ぐ立体的安定化剤としても働く官能性化重合体（又はオリゴマー）化合物である。本発明に従い、表面活性剤の分子量は、数千から数十万の範囲である。同じ分子量及び化学的構造を有するが、異なった末端基を有する二種類の異なった表面活性剤を同時に使用するのが好ましい。負に帯電させるために用いる表面活性剤は塩基性末端基を有するのが好ましく、正に帯電させるために用いる表面活性剤は酸性末端基を有するのが好ましい。負に帯電させる場合、及び正に帯電させる場合の例は、夫々ポリイソブチレンスクシンイミド及びポリイソブチレンコハク酸無水物である。これら二つの表面活性剤の化学構造を下に示す：



## ポリイソブチレンスクシンイミド



## ポリイソブチレンコハク酸無水物

別法として、電荷調節剤及び立体的安定化剤の混合物も、正に帶電した粒子及び負に帶電した粒子を含む熱力学的に安定な分散物を製造するのに有用である。正に帶電させるのに望ましい電荷調節剤は、ナフテン酸第二銅、オクタン酸ジルコニウム、オクタン酸亜鉛、オクタン酸カルシウム、ポリビニルアルコール、ポ

リアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ塩化ビニル等のような酸性特性を持つ表面活性剤である。しかし、望ましい負電荷調節剤は、バリウムペトロネート (barium petronate)、スルホン酸バリウム、ジノニルナフタレンスルホン酸バリウム、金属酸化物、ポリビニルピリジン、ピリジン、レシチン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエステル、ポリエーテル等のような塩基性特性を有する表面活性剤である。電荷調節剤と共に用いられる好ましい安定化剤又は安定化助剤は、単独重合体、共重合体、グラフト重合体、ブロック共重合体、天然高分子量化合物等を含めた高分子量化合物であるのが典型的である。適当な安定化剤の特別な例は、ポリ(1,2-ヒドロキシステアリン酸)-グラフト-ポリ(メチルメタクリレート-メタクリル酸)、ポリスチレン- $\alpha$ -ポリ(ビニルピリジン)、ポリ(ビニルアルコール)- $\alpha$ -ポリエチレン、ポリイソブチレン- $\alpha$ -ポリアクリル酸、ポリイソブチレン- $\alpha$ -ポリアミド等である。

黒色と白色の電気泳動分散物を別々に製造した後、正に帶電した白色分散物を負に帶電した黒色分散物と混合するか、又は正に帶電した黒色分散物と負に帶電した白色分散物と混合し、反対の電荷を有する黒色と白色の両方の誘電体粒子を含む熱力学的に安定な電気泳動分散物を形成する。混合した分散物の色は灰色であるが、電気泳動像表示器中で電場を印加すると白黒のコントラストを持つ像を生ずる。

当業者には分かるように、黒色と白色の電気泳動分散物の比率は、E P I D 中で希望の白黒コントラスト比を生ずるように変えることができる。

### 方法2

方法2～7の選択可能な態様についての以下の記載において、好ましい誘電体媒体、粒子を洗浄するための溶媒、表面活性剤、安定化剤、電荷調節剤、安定化助剤は、別に記載しない限り、上の方法1で記載したものと同じものである。本発明で選択される第二の態様では、方法1で製造された正に帶電した又は負に帶電した粒子を含む黒色電気泳動分散物を、負に帶電した又は正に帶電した二酸化チタン分散物と混合し、白黒のコントラストを持つ像を生ずることができる電気泳動分散物を形成する。

二酸化チタン粒子は、アルミニウムで予め処理して塩基性表面を形成するか、又はシリカで前処理して酸性表面を形成し、それを、夫々正電荷調節剤で正に帯電させるか、又は負電荷調節剤で負に帯電させることができ、負に帯電した又は正に帯電した黒色分散物と混合してE P I Dで白黒のコントラストを持つ像を形成することができる。

#### 方法3

本発明で選択される第三の態様では、正に帯電した黒色粒子と負に帯電した白色粒子、又は負に帯電した黒色粒子と正に帯電した白色粒子を含む電気泳動分散物を製造し、E P I Dで白黒のコントラストを持つ像を生じさせる。

正に帯電した又は負に帯電した粒子を含む黒色電気泳動分散物を方法1により製造し、白色電気泳動分散物は、方法1によって製造された白色電気泳動分散物と二酸化チタン分散物との混合物である。

方法2の場合と同じように、二酸化チタン粒子は、アルミニウムで前処理して塩基性表面を形成させるか、又はシリカで前処理して酸性表面を形成させ、それらを、夫々正電荷制御剤で正に帯電させるか、又は負電荷制御剤で負に帯電させることができる。次にそれら粒子を、方法1で製造した正又は負に帯電した白色分散物と混合し、E P I D中で白黒コントラスト像を生ずる流体を形成する。

#### 方法4

本発明で選択される第四の態様では、方法1により製造した正に帯電した又は負に帯電した粒子を含む黒色電気泳動分散物を、黄色の電気泳動分散物と混合して、黒と黄色のコントラストを持つ像を生ずることができる電気泳動分散物を形成する。

黄色の粒子は、デーリーライド・イエロー、ハンサ (Hansa) イエロー、ベンジリデン・イエロー等のような有機又は無機顔料である。黄色顔料は塩基性又は酸性表面を生ずるように変性することができ、それらを、夫々正電荷調節剤で正に帯電させるか、又は負電荷調節剤で負に帯電させることができ、負に帯電した又は正に帯電した黒色分散物と混合してE P I Dで黒と黄色のコントラストを持つ像を形成することができる。

#### 方法5

本発明で選択される第五の態様では、方法1により製造した正に帯電した又は負に帯電した粒子を含む黒色電気泳動分散物を、明るい色の電気泳動分散物と混合して、黒と明るい色のコントラストを持つ像を生ずることができる電気泳動分散物を形成する。

明るい色の粒子は、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、硫化亜鉛、珪酸カルシウム、アルミナ水和物、デーリーライド・イエロー、アリーライド(Arylide)イエロー、デーリーライド・オレンジ、ペリノン(Perinone)オレンジ、ウルトラマリーン・ブルー等のような有機又は無機顔料である。明るい色の顔料は塩基性表面又は酸性表面を生ずるように更に変性し、それらを、夫々正電荷調節剤で正に帯電させるか、又は負電荷調節剤で負に帯電させることができ、負に帯電した又は正に帯電した黒色分散物と混合して、E P I Dで黒と黄色のコントラストを持つ像を形成することができる。

E P I D中で黒色と明るい色との希望のコントラスト比を生ずるように、黒色と明るい色の電気泳動分散物の比率を変えることができることは、当業者の認められる所であろう。

#### 方法6

本発明で選択される第六の態様では、方法1により製造した正に帯電した又は負に帯電した粒子を含む黒色電気泳動分散物を、明るい色の電気泳動分散物の混合物と混合し、黒と希望の色とのコントラストを持つ像を生ずることができる電気泳動分散物を形成する。

明るい色の粒子は、方法1によって製造された白色重合体粒子、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、硫化亜鉛、珪酸カルシウム、アルミナ水和物、デーリーライド・イエロー、アリーライド・イエロー、デーリーライド・オレンジ、ペリノン・オレンジ、ウルトラマリーン・ブルー等のような有機又は無機顔料である。明るい色の顔料は同じ表面特性を持つように更に変性し、一緒に混合し、それらを、夫々正電荷調節剤で正に帯電させるか、又は負電荷調節剤で負に帯電させることができ、負に帯電した又は正に帯電した黒色分散物と混合してE P I Dで黒と希望の色とのコントラストを持つ像を生ずるようにすることができる。

#### 方法7

本発明で選択される第七の態様では、正に帯電した又は負に帯電した粒子を含む暗い色の電気泳動分散物を、明るい色の電気泳動分散物の混合物と混合し、暗い色と希望の色のコントラストを持つ像を生ずることができる電気泳動分散物を形成する。

暗い色の粒子は、カーボンブラック、黒色酸化鉄、ランプブラック、ZnFeCr褐色スピネル、マグネシウムフェライト、クリーン(Chreen)スピネル、酸化Crグリーン、インダントロン(Indanthrone)ブルー、ウルトラマリーン・ブルー、ジオキサジン・バイオレット、キナクリドン・バイオレット、アントラキノイド・レッド、ペリレン(Perylene)レッド等のような有機又は無機の顔料である。明るい色の粒子は、方法1によって製造された白色重合体粒子、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、硫化亜鉛、珪酸カルシウム、アルミナ水和物、デーリーライド・イエロー、アリー・ライド・イエロー、デーリーライド・オレンジ、ペリノン・オレンジ等のような有機又は無機顔料である。明るい色の顔料は、同じ表面特性を持つように更に変性し、一緒に混合し、それらを、夫々正電荷調節剤で正に帯電させるか、又は負電荷調節剤で負に帯電させることができ、負に帯電した又は正に帯電した暗い色の分散物と混合して、EPIDで希望の色のコントラストを持つ像を形成することができる。

EPID中で暗い色と明るい色との希望のコントラスト比を生ずるように、暗い色と明るい色の電気泳動分散物の比率を変えることができることは、当業者の認める所であろう。

記載した本発明に対し、当業者によって適用することができる同等なもの、変更及び修正したものは、全て請求の範囲に規定した本発明の範囲内に含まれるものである。

【図1】

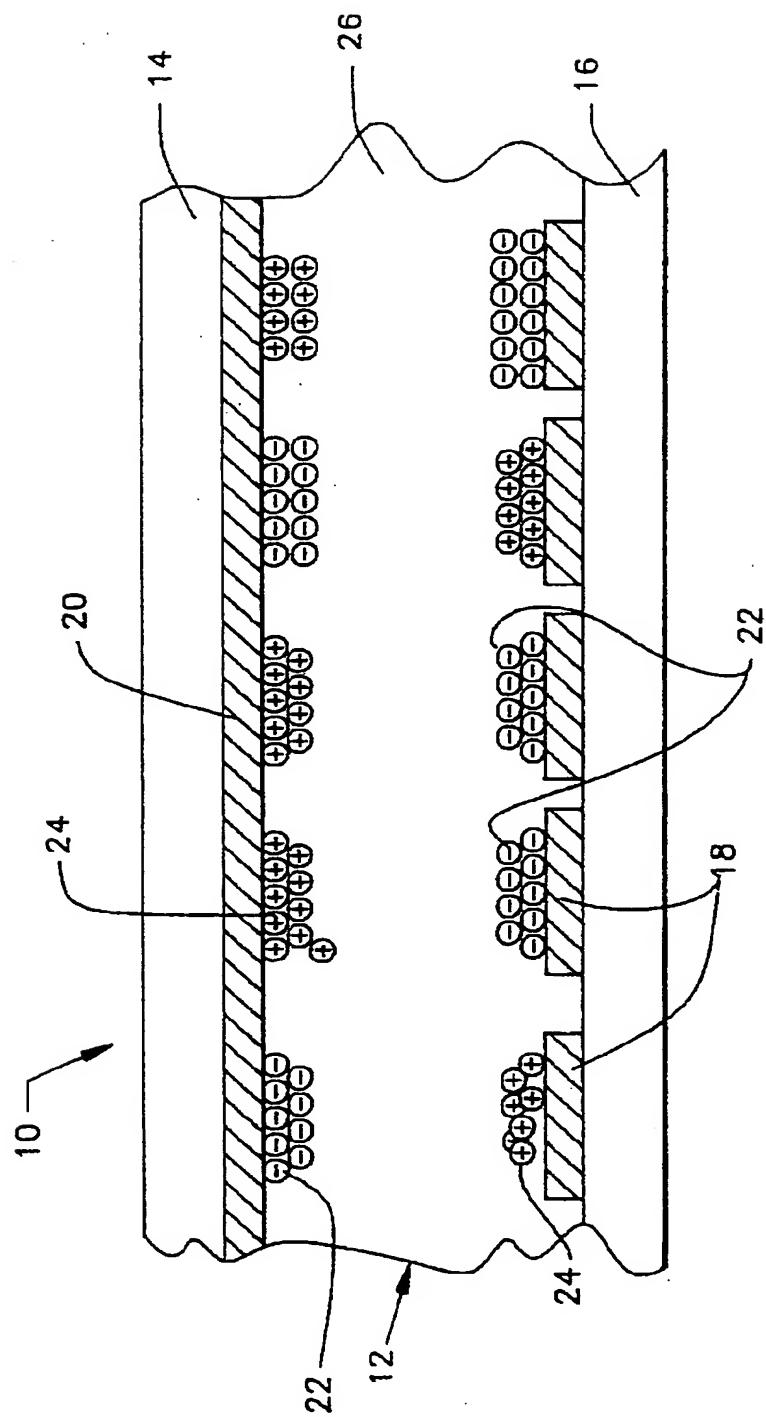


FIG. 1

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1994年12月20日

【補正内容】

請求の範囲

1. (a) 誘電体流体、  
(b) 前記誘電体流体内に分散させた選択された極性の表面電荷を有する第一色の複数の第一粒子、及び  
(c) 前記複数の第一粒子とは反対の極性の表面電荷を有し、前記第一色と実質的にコントラストを有する第二色の複数の第二粒子、及び  
(d) 前記複数の第一粒子と第二粒子との凝集を妨げる立体的反発手段、からなる誘電体分散物。
2. 立体的反発手段が、複数の第一粒子と第二粒子の凝集を防ぐ立体的安定化剤としての機能を果たす電荷調節剤からなる、請求項1に記載の分散物。
3. 複数の第一粒子及び第二粒子が、夫々塩基性表面官能性及び酸性表面官能性を有する、請求項2に記載の分散物。
4. 電荷調節剤が一対の電荷調節剤の混合物であり、その第一のものが二種類の複数の粒子の一方を正に帯電し、第二のものが前記複数の粒子の他方を負に帯電する、請求項3に記載の分散物。
5. 一対の電荷調節剤が、夫々匹敵する分子量及び構造を有するが、異なった末端基を有する請求項4に記載の分散物。
6. 第一電荷調節剤が、ポリイソブチレンスクシンイミド、バリウムペトロネート、スルホン酸バリウム、ジノニルナフタレンスルホン酸バリウム、金属酸化物、ポリビニルピリジン、ピリジン、レシチン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエステル、及びポリエーテルからなる群から選択される、請求項5に記載の分散物。
7. 第二電荷調節剤が、ポリイソブチレンコハク酸無水物、ナフテン酸第二銅、オクタン酸ジルコニウム、オクタン酸亜鉛、オクタン酸カルシウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、及びポリ塩化ビニルからなる群から選択される、請求項6に記載の分散物。

8. 二種類の複数の粒子の一方が暗い色をもち、前記複数の粒子の他方が明るい色をもち、誘電体流体が透明である、請求項7に記載の分散物。

9. 二種類の複数の粒子の少なくとも一方が〔ポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)〕重合体粒子であり、その表面にグラフトされた異なった重合体の外側層を有する、請求項8に記載の分散物。

10. 第一の複数の粒子と、第二の複数の粒子の両方が〔ポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)〕重合体粒子であり、その表面にグラフトされた異なった重合体の外側層を有する、請求項9に記載の分散物。

11. 二種類の複数の粒子の一方が、金属酸化物に曝すことにより黒色に着色されている、請求項10に記載の分散物。

12. 第三の複数の二酸化チタン粒子を更に含む、請求項11に記載の分散物。

13. 二酸化チタン粒子がアルミナで前処理され、正に表面帯電させるための塩基性表面が上に形成されている、請求項12に記載の分散物。

14. 第一の複数の重合体粒子が、ポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子で、その表面にグラフトされたポリ(メタクリル酸)の外側層を有する粒子であり、前記第一の複数の粒子が黒色に着色されており、第二の複数のポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子が、その表面にグラフトされたポリアクリルアミドの外側層を有する、請求項13に記載の分散物。

15. 二酸化チタン粒子がシリカで前処理され、負に表面帯電させるための酸性表面が上に形成されている、請求項12に記載の分散物。

16. 第一の複数のポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子が、その表面にグラフトされたポリアクリルアミドの外側層を有し、前記第一の複数の粒子が黒色に着色されており、第二の複数のポリ(スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン)粒子が、その表面にグラフトされたポリ(メタクリル酸)の外側層を有する、請求項15に記載の分散物。

17. 第一の複数の粒子が、重合体粒子で、その表面にグラフトされた異なる重合体の外側層を有する重合体粒子であり、金属酸化物に曝すことにより着色

されており、第二の複数の粒子が二酸化チタン粒子である、請求項 9 に記載の分散物。

18. 二酸化チタン粒子がアルミナで前処理され、正に表面帯電させるための塩基性表面が上に形成されている、請求項 17 に記載の分散物。

19. 第一の複数の粒子が、ポリ(ステレン-コ-ジビニルベンゼン)粒子であり、その表面にグラフトされたポリ(メタクリル酸)を有し、負に帯電している、請求項 18 に記載の分散物。

20. 二酸化チタン粒子がシリカで前処理され、負に表面帯電させるための酸性表面が上に形成されている、請求項 17 に記載の分散物。

21. 第一の複数の粒子が、ポリ(ステレン-コ-ジビニルベンゼン)粒子であり、その表面にグラフトされたポリアクリルアミドを有し、正に帯電している、請求項 20 に記載の分散物。

22. 第一の複数の粒子が、重合体粒子で、その表面にグラフトされた異なった重合体の外側層を有する重合体粒子であり、金属酸化物に曝すことにより着色されており、第二の複数の粒子が、デーリーライド・イエロー、ハンサ・イエロー、及びベンジジンイエローからなる群から選択された黄色顔料である、請求項 9 に記載の分散物。

23. 第一の複数の粒子が、重合体粒子で、その表面にグラフトされた異なった重合体の外側層を有する重合体粒子であり、金属酸化物に曝すことにより着色されており、第二の複数の粒子が、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、硫化亜鉛、珪酸ガルシウム、アルミナ水和物、デーリーライド・イエロー、アリーライド・イエロー、デーリーライド・オレンジ、ペリノン・オレンジ、及びウルトラマリーン・ブルーからなる群から選択された明るい色の顔料である、請求項 9 に記載の分散物。

24. 暗い色の粒子が、カーボンブラック、黒色酸化鉄、ラムブラック、Z<sub>n</sub>FeCr褐色スピネル、マグネシウムフェライト、クリーンスピネル、酸化Crグリーン、インダントロン・ブルー、ウルトラマリーン・ブルー、ジオキサジン・バイオレット、キナクリドン・バイオレット、アントラキノイド・レッド、

及びペリレンレッドからなる群から選択され、明るい色の粒子が、ポリ（スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン）／ポリアクリルアミド、ポリ（スチレン-*c*o-ジビニルベンゼン）／ポリ（メタクリル酸）、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、硫化亜鉛、珪酸カルシウム、アルミナ水和物、デーリーライド・イエロー、アーライド・イエロー、デーリーライド・オレンジ、及びペリノン・オレンジから

なる群から選択される、請求項8に記載の分散物。

25. 第一及び第二の電荷調節剤が表面活性剤である、請求項7に記載の分散物。

26. 第一電荷調節剤が第二の複数の粒子を負に帯電し、第二電荷調節剤が第一の複数の粒子を正に帯電する、請求項25に記載の分散物。

27. 単独重合体、共重合体、グラフト重合体、及びブロック共重合体からなる群から選択された安定化剤を更に含む、請求項4に記載の分散物。

28. 誘電体流体が、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、ペンタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレン、sec-ブチルベンゼン、及びイソパールからなる群から選択される、請求項4に記載の分散物。

29. (a) 誘電体流体を用意し、

(b) 選択された極性の表面電荷を有する第一色の複数の第一粒子を調製し

(c) 前記複数の第一粒子とは反対の極性の表面電荷を有する第二色の複数の第二粒子で、前記複数の第一粒子と第二粒子との凝集を妨げる立体的反発手段を有する第二粒子を調製し、

(d) 前記誘電体流体内に前記複数の第一粒子を分散させ、そして

(e) 前記誘電体流体内に前記第二の複数の粒子を分散させる、ことからなる誘電体分散物の製造方法。

30. 誘電体流体に電荷調節剤を添加する工程を更に含み、第一の複数の粒子を調製する工程が、

分散媒体を用意し、

第一単量体及び架橋剤を前記液体分散媒体と混合して第一混合物を形成し、開始剤と安定化剤との第二混合物を調製し、前記第一混合物を前記第二混合物に添加して第三混合物を形成し、そして前記第一単量体を前記第三混合物内で重合して重合体粒子を形成し、そして(d) 前記第二単量体を導入した時、官能性単量体を導入して前記粒子の表面官能性を制御する、ことを含む、請求項29に記載の方法。

31. 第一単量体が、スチレン、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリレート、エチルビニルベンゼン、ビニルピリジン、及びアクリロニトリルからなる群から選択され、架橋剤が、非共役ジビニル化合物、ジアクリレート化合物、トリアクリレート化合物、ジメタクリレート化合物、及びトリメタクリレート化合物からなる群から選択され、開始剤が、2, 2' アゾビスイソブチロニトリル、4, 4' -アゾビス(γ-シアノペンタン酸)、2, 2' -アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、及び過酸化オクタノイルからなる群から選択され、安定化剤が、ポリ(ビニルピロリドン)、単独重合体、共重合体、グラフト重合体、ブロック共重合体、ポリ(アクリル酸)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(メタクリル酸)、及びソルビタン立体酸モノエステルからなる群から選択される、請求項30に記載の方法。

32. 第二単量体がアクリルアミドである、請求項31に記載の方法。

33. 官能性単量体が、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、N-(イソーウトキシメチル)アクリルアミド、及びジメチルアミノプロピルメタクリルアミドからなる群から選択され、正に帯電させるのに適した塩基性表面を有する誘電体粒子を生成する、請求項32に記載の方法。

34. 電荷調節剤が、ポリイソブチレンスクシンイミド、バリウムペトロネート、スルホン酸バリウム、ジノニルナフタレンスルホン酸バリウム、金属酸化物、ポリビニルピリジン、ピリジン、レシチン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエステル、及びポリエーテルからなる群から選択される、請求項33に記載の方法。

35. 第二の複数の粒子を製造する工程が、表面にグラフトされたポリ（メタクリル酸）の層を有するポリ（ステレン-*c*o-ジビニルベンゼン）を生ずる二段階分散重合により行われ、アクリル酸、ステレンスルホン酸ナトリウム、マレイン酸、クロロスチレン、及びビニルアルコールからなる群から選択された官能性単量体により変性され、負に帯電させるのに適した酸性表面を有する誘電体粒子を生成し、然も電荷調節剤が、ポリイソブチレンコハク酸無水物、ナフテン酸第二銅、オクタン酸ジルコニウム、オクタン酸亜鉛、オクタン酸カルシウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、及びポリ塩化ビニルからなる群から選択された一つを含む一対の電荷調節剤である、請求項34に記載の方法。

36. 第一の複数の粒子を、分散工程の前に金属酸化物に曝すことにより着色する、請求項35に記載の方法。

37. 第二の複数の粒子を、分散工程の前に金属酸化物に曝すことにより着色する、請求項35に記載の方法。

38. 第二の複数の粒子を製造する工程が、微粉碎した二酸化チタン粒子をアルミナで処理し、正に帯電させるための塩基性表面官能性を上に生じさせることを含む、請求項31に記載の方法。

39. 第二の複数の粒子を製造する工程が、微粉碎した二酸化チタン粒子をシリカで処理し、負に帯電させるための酸性表面官能性を上に生じさせることを含む、請求項31に記載の方法。

40. 第二の複数の粒子を製造する工程が、デーリーライド・イエロー、ハンサ・イエロー、及びベンジジンイエロー、酸化亜鉛、シリカ、硫化亜鉛、珪酸カルシウム、アルミナ水和物、アリーライド・イエロー、デーリーライド・オレンジ、ペリノン・オレンジ、及びウルトラマリーン・ブルーからなる群からの顔料を選択することを含む、請求項31に記載の方法。

41. 誘電体分散物が電気泳動表示器に用いるのに適しており、更に前記分散物で電気泳動表示器の流体外囲容器を満たす工程を更に含む、請求項29に記載の方法。

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT  |   | International application No.<br>PCT/US94/05594 |
|--|---|---|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC(5) :C25D 13/06, 13/08<br>US CL : 252/73, 77, 79, 572; 204/299R<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>U.S. : 252/73, 77, 79, 572; 204/299R   |   |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>NONE  |   |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>APC, CAS ONLINE<br>search terms: electrophoretic, color, colorant, pigment, styrene, divinylbenzene  |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.                           |
| Y  | US, A, 4,992,192 (AHMED) 12 FEBRUARY 1991, col. 4, line 20 - col. 6, line 11.   | 1-41  |
| Y  | US, A, 3,484,162 (CLARK) 16 DECEMBER 1969, col. 2, lines 3-15.  | 1-41  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |   |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |   |   |
| Date of the actual completion of the international search  | Date of mailing of the international search report  |   |
| 09 AUGUST 1994   | 14 SEP 1994   |   |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Commissioner of Patents and Trademarks<br>Box PCT<br>Washington, D.C. 20231<br>Facsimile No. (703) 305-3230  | Authorized officer<br><br>CHRISTINE SKANE<br>Telephone No. (703) 308-0661 |   |

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成12年1月12日(2000.12.12)

【公表番号】特表平8-510790

【公表日】平成8年11月12日(1996.11.12)

【年通号数】

【出願番号】特願平7-500783

【国際特許分類第7版】

C25D 13/10

【F I】

C25D 13/10 Z

特表 平8 特 7-500783

(請求項16~21、26~28及び31~40を削除する。)

請求項

1. (a) 試験体流体、

(b) 前記試験体流体内に分散させた選択された極性の表面活性剤を有する第一色の複数の第一粒子、及び

(c) 前記複数の第一粒子とは反対の極性の表面活性剤を有し、前記第一色と対称的にコントラストを有する第二色の複数の第二粒子、及び

(d) 前記複数の第一粒子と第二粒子との競争を妨げる立体的反応手段、からなる試験体分散物。

2. 立体的反応手段が、複数の第一粒子と第二粒子との競争を妨ぐ立体的安定化剤としての能性を果たす電荷調節剤からなる、請求項1に記載の分散物。

3. 複数の第一粒子及び第二粒子が、夫々選択性表面官能性及び極性表面官能性を有する、請求項2に記載の分散物。

4. 選択試験用が一对の電荷調節剤の混合物であり、その第一のものが二種類の複数の粒子の一方を正に帯電し、第二のものが前記複数の粒子の他方を負に帯電する、請求項3に記載の分散物。

5. 一式の電荷調節剤が、夫々既載する分子量及び構造を有するが、異なる末端基を有する請求項4に記載の分散物。

6. 第一電荷調節剤が、ポリイソゾナレンスクリンイミド、パリウムベトロネート、スルホン酸パリウム、ジニカルナフタレンスルホン酸パリウム、金属酸化物、ポリビニルピリジン、ピリジン、レシチン、ポリ酢酸ビニル、ポリニチンオキシド、ポリメタルメタクリレート、ポリナクリルアミド、ポリニスチル、及びポリエーテルから選択される、請求項5に記載の分散物。

7. 第二電荷調節剤が、ポリイソブレンニハク酸熱水物、ナフタレン第二錠、オクタン酸ジルコニウム、オクタン酸鉄、オクタン酸カルシウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、及びポリ塩化ビニルからなる群から選択される、請求項5に記載の分散物。

8. 二種類の複数の粒子の一方が暗い色をもち、前記複数の粒子の他方が明るい色をもち、試験体流体が透明である、請求項7に記載の分散物。

特許庁長官  
平成12年7月6日

1. 事件の表示

平成7年特許第500783号

2. 修正をする旨

事件との関係 特許出願人

名 称 コピイゲン、インコーポレイテッド

3. 代理人

其 所 T130 0004 東京都千代田区大手町一丁目2番1号  
新 大 手 町 ビル グラ ン ド 3 3 1  
電 話 (3 2 1 1) 3 6 5 1 (代 表)  
氏 名 (6 6 6 9) 清 浩 才 壣

4. 補正により減少する請求項の数 19

5. 補正対象言語名

請求項

6. 補正対象項目名

請求項

7. 補正の内容 別紙のとおり

9. 二種類の複数の粒子の少なくとも一方が「ボリ（ステレン-コージビニルベンゼン）」混合粒子であり、その表面にグラフトされた異なる混合体の外観層を有する、請求項8に記載の分離物。

10. 第一の複数の粒子と、第二の複数の粒子の両方が「ボリ（ステレン-コージビニルベンゼン）」混合粒子であり、その表面にグラフトされた異なる混合体の外観層を有する、請求項9に記載の分離物。

11. 二種類の複数の粒子の一方が、金属酸化物に触すことにより表面に着色されている、請求項10に記載の分離物。

12. 第三の複数の二酸化チタン粒子を更に含む、請求項11に記載の分離物。

13. 二酸化チタン粒子がアルミナで前処理され、更に表面電離させるための塗布性表面が上に形成されている、請求項12に記載の分離物。

14. 第一の複数の混合粒子が、ボリ（ステレン-コージビニルベンゼン）粒子で、その表面にグラフトされたボリ（メタクリル酸）の外側層を有する粒子であり、前述第一の複数の粒子が黒色に着色されており、第二の複数の粒子（ステレン-コージビニルベンゼン）粒子が、その表面にグラフトされたボリアクリルアミドの外側層を有する、請求項13に記載の分離物。

15. 二酸化チタン粒子がシリカで前処理され、更に表面電離させるための塗布性表面が上に形成されている、請求項12に記載の分離物。

16. 第一の複数の粒子が、混合粒子で、その表面にグラフトされた異なる混合体の外観層を有する混合粒子であり、金属酸化物に触すことにより着色されており、第二の複数の粒子が、二酸化チタン、磁化研磨、シリカ、磁化研磨、二氧化カルシウム、アルミナ水和物、デーラーラノマ・イエロー、アリライド・イエロー、デーラーライド・オレンジ、及びペインティング・ニニーからなる群から選択された黄色顔料である、請求項9に記載の分離物。

17. 第一の複数の粒子が、混合粒子で、その表面にグラフトされた異なる混合体の外観層を有する混合粒子であり、金属酸化物に触すことにより着色されており、第二の複数の粒子が、二酸化チタン、磁化研磨、シリカ、磁化研磨、二氧化カルシウム、アルミナ水和物、デーラーラノマ・イエロー、アリライド・イエロー、デーラーライド・オレンジ、ペイント・オレンジ、及び

ウルトラマリーン・ブルーからなる群から選択された明るい色の顔料である、請求項9に記載の分離物。

18. 明るい色の粒子が、カーボンブラック、黑色炭化鉄、ラングブラック、ZnFeCr等色スピネル、マグネシウムフェライト、クリーンスピネル、磁化Czグリーン、ノンダントロン・ブルー、ウルトラマリーン・ブルー、ジカキサジン・ハイオレット、チナクリドン・ハイオレット、アントラキノイド・レッド、及びペリレンレッドからなる群から選択され、明るい色の粒子が、ボリ（ステレン-コージビニルベンゼン）ノボリアクリルアミド・ボリ（ステレン-コージビニルベンゼン）ノボリ（メタクリル酸）、二酸化チタン、磁化研磨、シリカ、磁化研磨、二氧化カルシウム、アルミナ水和物、デーラーライド・イエロー、デーラーライド・イエロー、デーラーライド・オレンジ、及びペイント・オレンジからなる群から選択される、請求項8に記載の分離物。

19. 第一及び第二の混合四面体が表面活性剤である、請求項7に記載の分離物。

20. (a) 電離体液体を用意し、

(b) 選択された複数の表面電荷を有する第一色の複数の第一粒子を調製し、

(c) 前記複数の第一粒子とは反対の性質の表面電荷を有する第二色の複数の第二粒子で、前記複数の第一粒子と第二粒子との配比を妨げる立体的反応手段を有する第二粒子を調製し、

(d) 前記第二粒子流体内に前記複数の第一粒子を分散させ、そして

(e) 前記第二粒子流体内に前記第二の複数の粒子を分散させる、

ことからなる複数体分離物の製造方法、

21. 調電子液体に電気泳動表示器を添加する工具を更に含み、第一の複数の粒子を調製する工具が、

分散液体を用意し、

第一單量体及び複合物を前記液体分離液体と混合して第一混合物を形成し、

調電子液体と安息香酸との第二混合物を調製し、

前記第一混合物を前記第二混合物に添加して第三混合物を形成し、そして

前記第一單量体を前記第三混合物内で重合して重合体粒子を形成し、そして  
(d) 前記第二混合物を導入した時、官能性单量体を導入して前記粒子の表面官能性を削除する、

ことを含む、請求項10に記載の方法。

22. 該電外分離物が電気泳動表示器に用いるのに適しており、更に前記分離物で電気泳動表示器の载体外側部を成す上部を更に含む、請求項20に記載の方法。】